

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-235784

(43)Date of publication of application : 31.08.1999

---

(51)Int.Cl.

B32B 15/08  
B65D 8/16  
B65D 43/00

---

(21)Application number : 10-039453

(71)Applicant : UENO HIROSHI

(22)Date of filing : 20.02.1998

(72)Inventor : TSUKIMI MITSUSAKU  
SATO KAZUHIRO  
MOROFUJI AKIHIKO

---

(54) RESIN-COATED METAL PLATE, METAL CAN, AND CAN COVER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin-coated metal plate having a high temperature resistant and moisture resistance durable against a retort sterilization and remarkably excellent impact resistance after the sterilization.

SOLUTION: In the resin-coated metal plate comprising a metal base, and a thermoplastic polyester layer provided on a surface of the base, the polyester layer contains a modified polyester layer which contains a composition of athermoplastic polyester and 0.05 to 20 wt.% of epoxy resin per the polyester. The polyester in the composition is a polyester derivated from a carboxylic acid component containing an aromatic dicarboxylic acid as a main body and an alcohol component containing an aliphatic diol as a main body.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-235784

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 15/08

1 0 4

B 3 2 B 15/08

1 0 4 A

B 6 5 D 8/16

B 6 5 D 8/16

43/00

43/00

Z

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平10-39453

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月20日

(71) 出願人 397041026

上野 博

神奈川県横須賀市岩戸 3 丁目 3 番16号

(72) 発明者 月見 光作

神奈川県横浜市保土ヶ谷区今井町412-17

ヴィルヌーブ保土ヶ谷 I I I - 510

(72) 発明者 佐藤 一弘

神奈川県横浜市神奈川区松見町 4 - 1101 -

7 コートハウス菊名318

(72) 発明者 諸藤 明彦

神奈川県横浜市旭区今宿東町1638-1 鶴

ヶ峰ガーデン427

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆金属板、金属缶及び缶蓋

(57) 【要約】

【課題】 レトルト殺菌に耐える耐高温湿熱性を有し、しかもレトルト殺菌後の耐衝撃性にも顕著に優れた樹脂被覆金属板を提供するにある。

【解決手段】 金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる樹脂被覆金属板において、前記熱可塑性ポリエステル層が少なくとも、熱可塑性ポリエステルと該ポリエステル当たり 0. 0 5 乃至 2 5 重量%のエポキシ樹脂との組成物からなる変性ポリエステル層を含有するものであることを特徴とする樹脂被覆金属板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる樹脂被覆金属板において、前記熱可塑性ポリエステル層が少なくとも、熱可塑性ポリエステルと該ポリエステル当たり0.05乃至25重量%のエポキシ樹脂との組成物からなる変性ポリエステル層を含有するものであることを特徴とする樹脂被覆金属板。

【請求項2】 前記組成物中の熱可塑性ポリエステルが芳香族ジカルボン酸を主体とするカルボン酸成分と脂肪族ジオールを主体とするアルコール成分とから誘導されたポリエステルである請求項1記載の樹脂被覆金属板。

【請求項3】 前記カルボン酸成分の50モル%以上がテレフタル酸成分からなり且つ前記アルコール成分の50モル%以上がエチレングリコール成分からなる請求項2記載の樹脂被覆金属板。

【請求項4】 前記エポキシ樹脂が150乃至5000のエポキシ当量を有するものである請求項1乃至3の何れかに記載の樹脂被覆金属板。

【請求項5】 前記エポキシ樹脂がビスフェノール類とエピハロヒドリンとから誘導されたエポキシ樹脂、ノボラック類とエピハロヒドリンとから誘導されたエポキシ樹脂或いはこれらの変性物である請求項1乃至4の何れかに記載の樹脂被覆金属板。

【請求項6】 前記エポキシ樹脂が不飽和エポキシ化合物が共重合或いはグラフト共重合された樹脂である請求項1乃至4の何れかに記載の樹脂被覆金属板。

【請求項7】 前記変性ポリエステル層が、エチレン系重合体、熱可塑性エラストマー、ポリアリレート及びポリカーボネートからなる群より選択された改質樹脂成分の少なくとも1種を更に含有するものである請求項1記載の樹脂被覆金属板。

【請求項8】 前記樹脂改質成分が熱可塑性ポリエステル当たり50重量%迄の量で含有されている請求項7記載の樹脂被覆金属板。

【請求項9】 前記変性ポリエステル層が少なくとも金属基体と接する側に位置している請求項1乃至8の何れかに記載の樹脂被覆金属板。

【請求項10】 請求項1乃至9の何れかに記載の樹脂被覆金属板から形成された金属缶。

【請求項11】 請求項1乃至9の何れかに記載の樹脂被覆金属板から形成された缶蓋。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は樹脂被覆金属板、金属缶及び缶蓋に関するもので、より詳細には優れた加工性、密着性、耐高温湿熱性及び耐衝撃性を有する樹脂被覆金属板、並びにこの樹脂被覆金属板から形成された上記特性を有する金属缶並びに缶蓋に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属素材を熱可塑性ポリエステルフィルムで被覆した樹脂被覆金属板は、製缶用素材として古くから知られており、この積層体を絞り加工或いは絞り・しごき加工に付して、飲料等を充填するためのシームレス缶とし、或いはこれをプレス成形してイージオープンエンド等の缶蓋とすることもよく知られている。

【0003】金属素材に積層する熱可塑性ポリエステルとしては、加工性、耐腐食性、香味保持性等の見地から、エチレンテレフタレート単位を主体とし、所望により、他のエステル単位を含むポリエステル或いは共重合ポリエステルが使用されてきた。

【0004】本発明者等の提案に係る特開平3-101930号公報には、金属板と、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルフィルム層と、必要により金属板とポリエステルフィルム層の間に介在する接着プライマー層との積層体から成り、該ポリエステルフィルム層は、式(1)

$$RX = IA / IB \quad \cdots (1)$$

式中、IA はポリエステルフィルム表面に平行な、面間隔約0.34nm (CuK $\alpha$ X線回折角が24°から28°)の回折面によるX線回折強度、IB はポリエステルフィルム表面に平行な面間隔約0.39nm (CuK $\alpha$ X線回折角が21.5°から24°)の回折面によるX線回折強度、で定義されるX線回折強度比が0.5乃至1.5の範囲内にあり且つ結晶の面内配向の異方性指数が30以下であるフィルム層から成ることを特徴とする缶用被覆金属板が記載されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】熱可塑性ポリエステルを被覆した積層体から形成されたシームレス缶は、飲料缶として耐腐食性については、一応満足できる評価は得られているものの、未だ被覆樹脂層の金属基体への密着性の一層の向上、高速製缶に対応できる加工性の一層の向上が求められている。更に、充填する内容物の保存性の一層の向上のために、レトルト殺菌に耐える耐高温湿熱性の向上や、レトルト殺菌後の耐衝撃性の向上も重要な技術的課題となってきた。

【0006】しかしながら、これらの特性を熱可塑性ポリエステルの組成や物性の調節で同時に達成することは次第に困難な状態に至っている。エチレンテレフタレート単位やエチレンナフタレート単位を主体とするポリエステルは、内容物中の芳香成分の吸着が少なく、腐食成分に対するバリアー性にも優れ、更に耐衝撃性にも優れたものであるが、高度の配向状態では、耐高温湿熱性にはある程度優れているものの、密着性や加工性に劣る傾向があり、一方未配向の或いは低配向の状態では、高温湿熱処理により白化(熱結晶化)し、耐衝撃性が著しく劣ったものとなる。

【0007】この問題を解消する試みも既に多くなされており、例えば種々のポリエステルのブレンド物を用い

る方法、種々のポリエステル積層体を使用する方法等が試みられているが、未だ上記の技術的課題を抜本的に解決するには至っていない。

【0008】従って、本発明の目的は、レトルト殺菌に耐える耐高温湿熱性を有し、しかもレトルト殺菌後の耐衝撃性にも顕著に優れた樹脂被覆金属板を提供するにある。本発明の他の目的は、被覆樹脂層の金属基体への密着性が一層向上し、更に高速製缶に対応できる加工性をも備えた樹脂被覆金属板を提供するにある。本発明の更に他の他の目的は、これらの特性を備えた金属缶及び缶蓋を提供するにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる樹脂被覆金属板において、前記熱可塑性ポリエステル層が少なくとも、熱可塑性ポリエステルと該ポリエステル当たり0.05乃至25重量%のエポキシ樹脂またはエポキシ変性樹脂との組成物からなる変性ポリエステル層を含有するものであることを特徴とする樹脂被覆金属板が提供される。本発明の樹脂被覆金属板においては、

1. 前記組成物中の熱可塑性ポリエステルが芳香族ジカルボン酸を主体とするカルボン酸成分と脂肪族ジオールを主体とするアルコール成分とから誘導されたポリエステル、特に前記カルボン酸成分の50モル%以上がテレフタル酸成分からなり且つ前記アルコール成分の50モル%以上がエチレングリコール成分からなること、
2. 前記エポキシ樹脂が150乃至5000のエポキシ当量を有するものであること、
3. 前記エポキシ樹脂がビスフェノール類とエピハロヒドリンとから誘導されたエポキシ樹脂、ノボラック類とエピハロヒドリンとから誘導されたエポキシ樹脂或いはこれらの変性物であるか、或いは不飽和エポキシ化合物が共重合或いはグラフト共重合された樹脂であること、
4. 前記変性ポリエステル層が、エチレン系重合体、熱可塑性エラストマー、ポリアリレート及びポリカーボネートからなる群より選択された改質樹脂成分の少なくとも1種を更に含有するものであること、
5. 前記樹脂改質成分が熱可塑性ポリエステル当たり50重量%迄の量で含有されていること、
6. 前記変性ポリエステル層が少なくとも金属基体と接する側に位置していること、

が好ましい。本発明によればまた、上記樹脂被覆金属板から形成された金属缶及び缶蓋が提供される。

【0010】

【発明の実施形態】  
【作用】本発明は、金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる樹脂被覆金属板に関するが、この熱可塑性ポリエステル層として、熱可塑性ポリエステルと該ポリエステル当たり0.05乃至25重量%のエポキシ樹脂またはエポキ

シ変性樹脂との組成物からなる変性ポリエステル層を少なくとも含有するものを用いたことが特徴であり、これにより、レトルト殺菌に耐える耐高温湿熱性を付与し、しかもレトルト殺菌後の耐衝撃性をも顕著に向上させることができる。

【0011】後述する例に示すとおり、ポリエチレンテレフタレート単独キャストフィルムを積層した樹脂被覆金属板では、135℃で30分間のレトルト殺菌処理した場合、高度に白化（熱結晶化）し、被覆は極めて脆い状態となっている（比較例1参照）。これに対して、ポリエチレンテレフタレートに1重量%のエポキシ樹脂（エピコート#1001）を配合した組成物のキャストフィルムを積層した樹脂被覆金属板を同様のレトルト殺菌処理した場合には、驚くべきことに全く白化を生ぜず、被覆は完全な状態に維持される（実施例1参照）。

【0012】ポリエチレンテレフタレートがレトルト条件下で劣化する理由は、高温湿熱条件下でポリエステルの熱結晶化が顕著に進行することも大きな原因であるが、それと同時にこの条件下でポリエステルの加水分解による減成反応が生じること、及び分子量の減少により、熱結晶化が一層促進されることも大きな他の原因となっていると考えられる。

【0013】これに対して、本発明によると、ポリエステル中に少量のエポキシ樹脂或いはエポキシ変性樹脂を配合するという簡単な操作で樹脂被覆層の白化及び劣化傾向が顕著に抑制されるのであって、これは配合されたエポキシ樹脂或いはエポキシ変性樹脂がポリエステルの熱結晶化抑制や更に加水分解による減成抑制に有効に作用していることを物語っている。

【0014】実際の缶詰製品に要求される実用的な耐衝撃性として、耐デント性と呼ばれるものがある。これは、缶詰製品を落下して、或いは缶詰製品同士が相互に衝突して、缶詰製品に打痕と呼ばれる凹みが生じた場合にもなお、被覆の密着性やカバレッジが完全に保たれることが要求されるという特性である。即ち、デント試験で被覆が剥離し或いは被覆にピンホールやクラックが入る場合には、この部分から金属溶出や孔食による漏洩等を生じて、内容物の保存性を失うという問題を生じるのである。一般に、耐内容物性に優れたポリエステルの場合、一般にデント試験の際の衝撃を吸収し或いは緩和させるという特性に欠けており、これらの特性の付与が重要な課題となる。

【0015】ポリエチレンテレフタレート単独キャストフィルムを積層した樹脂被覆金属板を、レトルト処理することなく、高さ40mmからの鉄球落下試験に付した後、エナメルレータ試験を行うと、電流値（ERV）は10mAのレベルに達するが、前述したエポキシ樹脂配合ポリエステルの積層した樹脂被覆金属板では、同様の試験において、0.05mAのエナメルレータ電流値を示すに過ぎない。この傾向は、レトルト殺菌後の樹脂被

【0028】一方、エチレングリコール以外のアルコール成分としては、1，4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタンなどのアルコール成分を挙げることができる。

【0029】適当な熱可塑性ポリエステルは、決してこれに限定されないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート/テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/アジペート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート/イソフタレート、ポリブチレンテレフタレート/アジペート、或いはこれらの2種以上のブレンド物である。

【0030】ポリエステル層のベースポリマーは、フィルム形成範囲の分子量を有するべきであり、溶媒として、フェノール/テトラクロロエタン混合溶媒を用いて測定した固有粘度 $[\eta]$ は0.5以上、特に0.6乃至1.5の範囲にあるのが腐食成分に対するバリアー性及機械的性質の点でよい。

【0031】[エポキシ樹脂] 本発明において、ポリエステル中に配合するエポキシ樹脂とは、1分子中に2個以上のエポキシ基を含有する化合物が用いられる。このエポキシ樹脂は、150乃至5000、特に400乃至4000のエポキシ当量を有することが好ましく、上記エポキシ当量を有する限り、液状、半固体状或いは固体状のエポキシ樹脂が使用される。

【0032】エポキシ当量が上記範囲よりも下回ると、ポリエステルとの混練に際して、エポキシ樹脂が揮散したりしてポリエステルにブレンドすることが困難となったり、或いは配合したエポキシ樹脂の抽出傾向が大きくなったりするので好ましくなく、一方上記範囲を上回ると、ポリエステル中への分散傾向が悪くなる傾向があるので好ましくない。更に、これら何れの場合にも、エポキシ当量が上記範囲内にある場合に比して、変性ポリエステルの耐高温湿熱性及耐衝撃性が低下する傾向がある。

【0033】エポキシ樹脂としては、次のものが使用される。例えば次の掲げるようなものが使用される。

(1) ビスフェノール型エポキシ樹脂：ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、等のビスフェノール類とエピハロヒドリンとから誘導されるエポキシ樹脂。上記エポキシ樹脂中に組み込まれるビスフェノール類としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等のp-p体が一般的であるが、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタンのようなo-o体や、2-ヒドロキシフェニル・4-ヒドロキシフェニルメタン等のo-p体も、単独で或いはp-p体との組み合わせで使用可能である。

(2) ノボラック型エポキシ樹脂：ノボラック型フェノ

ール樹脂とエピハロヒドリンとから誘導されるエポキシ樹脂。フェノール類とホルムアルデヒドとを酸性で反応させるとノボラックが生成する。フェノール類としては、フェノール(石炭酸)、m-クレゾール、m-エチルフェノール、3, 5-キシレノール、m-メトキシフェノール、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-エチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 6-キシレノール等の1官能性フェノール類；p-tert-アミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-フェニルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール、或いはビスフェノール類等が、単独或いは2種以上の組み合わせで用いられる。

(3) 1, 1, 2, 2, -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等の多価多環フェノール類のグリシジルエーテル化エポキシ樹脂。

(4) フェノール類化合物の核水素化物のグリシジルエーテル化エポキシ樹脂。

(5) カテコール、ルゾルシン、ヒドロキノン、フロログルシン等の多価フェノール類のグリシジルエーテル化エポキシ樹脂。

(6) エチレングリコール、ブタンジオール、グリセロール、エリスリトール、ポリオキシアルキレングリコール等の多価アルコール類のグリシジルエーテル化エポキシ樹脂。

(7) ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンオキシド等の脂環族系エポキシ樹脂。

(8) フタル酸、シクロヘキサ-1, 2-ジカルボン酸のエステル縮合物のポリグリシジルエステル化エポキシ樹脂。

(9) ポリグリシジリアミン系乃至アミド系エポキシ樹脂。

(10) 上記エポキシ樹脂を、末端或いは側鎖に水酸基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、アミド基等の官能基を有する樹脂と反応させて得られる樹脂や、脂肪族カルボン酸、脂肪族アルコール、脂肪族アミン類等と上記エポキシ樹脂とを反応させて得られた樹脂。

(11) 不飽和エポキシ単量体を共重合或いはグラフト共重合等の手段で導入した樹脂が使用される。不飽和エポキシ単量体としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-スチリルカルボン酸グリシジルなどの不飽和モノカルボン酸のグリシジルエステル；マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ブテントリカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸、エンド-シス-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸などの不飽和ポリカルボン酸のモノグリシジルエステルあるいはポリグリシジルエステル；アルリルグリシジルエーテル、2-メチルアル

リルグリシジルエーテル、*o*-アルリルフェノールのグリシジルエーテル、*m*-アルリルフェノールのグリシジルエーテル、*p*-アルリルフェノールのグリシジルエーテル、イソプロベニルフェノールのグリシジルエーテル、*o*-ビニルフェノールのグリシジルエーテル、*m*-ビニルフェノールのグリシジルエーテル、*p*-ビニルフェノールのグリシジルエーテルなどの不飽和グリシジルエーテル；2-(*o*-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(*p*-ビニルフェニル)エチレンオキシド、2-(*o*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(*p*-ビニルフェニル)プロピレンオキシド、2-(*o*-アルリルフェニル)エチレンオキシド、2-(*p*-アルリルフェニル)プロピレンオキシド、2-(*p*-アルリルフェニル)プロピレンオキシド、*p*-グリシジルスチレン、3,4-エポキシ-1-ブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、アルリル-2,3-エポキシシクロペンチルエーテルなどが好適である。このタイプの樹脂としては、エポキシ変性オレフィン系樹脂、エポキシ変性アクリル樹脂等が例示される。

【0034】[変性ポリエステル組成物] 本発明では、ポリエステルに上記エポキシ樹脂を、ポリエステル100重量部当たり0.05乃至25重量部、特に0.1乃至15重量部となる割合でブレンドする。エポキシ樹脂のブレンド比が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して耐高温湿熱性や耐衝撃性の改善が不十分であり、一方上記範囲を上回ると被覆層の機械的性質や腐食成分に対するバリアー性が低下する傾向がある。

【0035】変性ポリエステル組成物中には、エチレン系重合体、熱可塑性エラストマー、ポリアリレート及びポリカーボネートからなる群より選択された改質樹脂成分の少なくとも1種を更に含有させ、耐高温湿熱性や耐衝撃性を更に向上させることができる。この改質樹脂成分は、一般にポリエステル100重量部当たり50重量部迄の量、特に好適には5乃至35重量部の量で用いるのが望ましい。

【0036】エチレン系重合体として、例えば低一、中一或いは高一密度のポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。これらの内でも、アイオノマーが好適なものであり、アイオノマーのベースポリマーとしては、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体やエチレン-(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合

体、イオン種としては、Na、K、Zn等のものが使用される。

【0037】熱可塑性エラストマーとしては、例えばスチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体、水素化スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、水素化スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体等が使用される。

【0038】ポリアリレートとしては、二価フェノールと二塩基酸とから誘導されたポリエステルとして定義され、二価フェノールとしては、ビスフェノール類としては、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノールB)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、4-ヒドロキシフェニルエーテル、*p*-(4-ヒドロキシ)フェノール等が使用されるが、ビスフェノールA及びビスフェノールBが好適である。二塩基酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,2-(4-カルボキシフェニル)プロパン、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン等が使用される。ポリアリレートは、上記単量体成分から誘導されたホモ重合体でもよく、また共重合体でもよい。また、その本質を損なわない範囲で、脂肪族グリコールと二塩基酸とから誘導されたエステル単位との共重合体であってもよい。これらのポリアリレートは、ユニチカ社のUポリマーのUシリーズ或いはAXシリーズ、UCC社のArde1D-100、Bayer社のAPE、Hoechst社のDure1、DuPont社のArylon、鐘淵化学社のNAP樹脂等として入手できる。

【0039】ポリカーボネートは、二環二価フェノール類とホスゲンとか誘導される炭酸エステル樹脂であり、高いガラス転移点と耐熱性とを有することが特徴である。ポリカーボネートとしては、ビスフェノール類、例えば、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノールB)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等から誘導されたポリカーボネートが好適である。

【0040】ポリエステルとエポキシ樹脂或いは更に改質樹脂成分とのブレンドは、エポキシ樹脂の性状に応じ

て、ドライブレンドやメルトブレンドで行うことができ、前者の場合、樹脂をブレンダー、ヘンシェルミキサーやスーパーミキサー等で混合し、直接押出機のホッパーに供給すればよく、また後者の場合、一軸或いは二軸の押出機、ニーダー、バンバリーミキサー等で混練すればよい。これら何れの場合でも、ポリエステルとエポキシ樹脂とは、最終的には、ポリエステルの熔融温度以上の温度でブレンドが行われることになる。エポキシ樹脂を比較的高濃度で含有するポリエステル／エポキシ樹脂のマスターバッチを製造し、このマスターバッチをポリエステルにブレンドすることもできる。

【0041】ポリエステルとエポキシ樹脂とのブレンドに際して、ポリエステルとエポキシ樹脂との間に反応が生じて本発明の効果に差異がないことが注目されるべきである。即ち、ポリエステル中には、末端水酸基や末端カルボキシル基等の官能基が存在し、ポリエステルとエポキシ樹脂とがポリエステルの熔融温度以上の高温（一般に200℃以上）で接触している条件では、これらの官能基とエポキシ基との間に反応が生じていると信じられる。この反応により、ポリエステル分子鎖には、分子間架橋が生じている可能性もある。ポリエステルの加水分解による減成には、末端カルボキシル基が悪い影響を与えるという説もあるが、エポキシ樹脂との反応は加水分解を抑制する上でよい影響を与えている可能性がある。

【0042】本発明で用いる変性ポリエステル層には、それ自体公知の樹脂用配合剤を配合することができる。例えば、酸化防止剤、特に分子量が400以上の酸化防止剤を配合することにより、製缶用積層体の耐熱性を顕著に向上させることができる。

【0043】上記の高分子フェノール系酸化防止剤としては、例えば、テトラキス〔メチレン-3（3'，5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（分子量1177.7）、1，1，3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル）ブタン（分子量544.8）、1，3，5-トリメチル-2，4，6-トリス（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン（分子量775.2）、ビス〔3，3'-ビス（4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル）ブチリックアシッド〕グリコールエステル（分子量794.4）、1，3，5-トリス（3'，5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル）-s-トリアジン 2，4，6-（1H，3H，5H）トリオン（分子量783.0）、トリエチレングリコール-ビス〔3-（3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕（分子量586.8）、1，6-ヘキサンジオール-ビス〔3-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（分子量638.9）等を用いることができる。中でも特に、テトラキス〔メチレン-3

（3'，5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタンが好適である。

【0044】分子量400以上の酸化防止剤の他の例として、トコフェロール系酸化防止剤、例えば $\alpha$ -型、 $\beta$ -型、 $\gamma$ -型、 $\delta$ -型等のトコフェロールを挙げることができる。 $\alpha$ -トコフェロールが特に好適である。

【0045】これらの酸化防止剤は、ポリエステル100重量部当たり0.01乃至1.5重量部の量で用いるのがよい。

【0046】勿論、このポリエステル組成物には、それ自体公知の他の樹脂用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン（チタン白）等の顔料、各種帯電防止剤、滑剤等を公知の処方に従って配合することができる。

【0047】本発明の樹脂被覆金属板において、金属基体上に設けるポリエステル被覆は、変性ポリエステル層単独からなっている、或いは変性ポリエステル層とそれ以外の少なくとも1個のポリエステル層との積層体から成る層であってもよい。後者の積層体の場合、変性ポリエステル層は、少なくとも金属基体と接する側に存在することが耐高温湿熱性及び耐衝撃性の点で必要である。

【0048】例えば、変性ポリエステル層とそれ以外のポリエステル層との積層体からなる被覆層の場合、変性ポリエステル層が下地層となり、それ以外のポリエステル層が表面層となるべきであり、しかもポリエステル表面層は耐内容物性に優れたポリエステル層からなるのがよい。

【0049】具体的には、ポリエステル表面層は、カルボン酸成分の50モル%以上、特に70モル%以上がテレフタル酸或いはナフタレンジカルボン酸成分からなり、アルコール成分の50モル%以上、特に70モル%以上がエチレングリコール成分からなるポリエステルであって、ガラス転移点が50℃以上、特に60℃以上であるものがよい。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート／テレフタレート等が適当な例である。これらのポリエステル表面層も、既に述べた範囲の固有粘度を有するのがよい。

【0050】本発明において、ポリエステル被覆層は、全体として1乃至60 $\mu$ m、特に2乃至40 $\mu$ mの厚みを有するのが金属基体の保護と加工性とのバランスの点でよく、一方、積層被覆層の場合、変性ポリエステル層とそれ以外のポリエステル層とは、1：40乃至40：1の厚み比、特に1：20乃至20：1の厚み比で存在するのが、耐高温湿熱性及び耐衝撃性と耐内容物性とのバランスの点で好ましい。

【0051】〔樹脂被覆金属板及びその製造〕金属基体へのポリエステル被覆層の形成は、任意の手段で行うこ



とができ、例えば、押出コート法、キャストフィルム熱接着法、二軸延伸フィルム熱接着法等により行うことができる。

【0052】押出コート法の場合、樹脂層の種類に対応する数の押出機を使用し、ダイを通してポリエステルを押出すると共に、これを熔融状態で金属基体上に押し出しコートして、熱接着させる。

【0053】樹脂被覆金属板の押出コート法による製造方法を説明するための図3において、金属板11を必要により加熱ロール12a、12bにより予備加熱し、チルロール13とニップロール14間に供給する。一方、ポリエステルは、押出機のダイヘッド15を通して薄膜16の形に押し出し、チルロール13とニップロール14間に金属板11と重ねられるように供給される。チルロール13とニップロール14は、強制冷却されており、金属板11に複合ポリエステルから成る薄膜16を圧着して両者を熱接着させると共に両側から急冷することにより積層体17を得る。熱接着後の被覆金属板は、冷却水槽に導いて急冷し、熱結晶化を防止する。

【0054】金属基体に対する複合ポリエステル組成物の熱接着は、熔融ポリエステル層が有する熱量と、金属板が有する熱量とにより行われる。金属板の加熱温度( $T_1$ )は、一般に90乃至290℃、特に100乃至280℃の温度が適当である。

【0055】ポリエステルフィルムを用いる製造法の場合、図3のダイヘッドの代わりに、ポリエステルフィルムのロールを設け、巻き戻したフィルムをチルロール13とニップロール14間に供給するようにすればよい。

【0056】上記積層フィルムは、前述した共押出物をT-ダイ法やインフレーション製膜法でフィルムに成形することにより得られる。フィルムとしては、押し出したフィルムを急冷した、キャスト成形法による未延伸フィルムを用いることもでき、また、このフィルムを延伸温度で、逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルムを熱固定することにより製造された二軸延伸フィルムを用いることもできる。

【0057】ポリエステル系フィルムの二軸配向の程度は、X線回折法、偏光蛍光法、複屈折法、密度勾配管法密度等でも確認することができる。フィルムの二軸延伸の程度は、表面層ポリエステルが0.04乃至0.18の複屈折を有するものが適当である。フィルムの延伸は一般に80乃至130℃の温度で、面積延伸倍率が2.5乃至16.0、特に4.0乃至14.0となる範囲から、ポリエステルの種類や他の条件との関連で、複屈折が前記範囲となる延伸倍率を選ぶ。また、フィルムの熱固定は、130乃至240℃、特に150乃至230℃の範囲から、やはり前記条件が満足されるような熱固定温度を選ぶ。

【0058】ポリエステルフィルムと金属素材の間には、一般に必要なでないが、所望により接着プライマー層

を設けておくこともできる。この接着プライマーは、金属素材とフィルムとの両方に優れた接着性を示すものである。密着性と耐腐食性とに優れたプライマー塗料の代表的なものは、種々のフェノール類とホルムアルデヒドから誘導されるレゾール型フェノールアルデヒド樹脂と、ビスフェノール型エポキシ樹脂とから成るフェノールエポキシ系塗料であり、特にフェノール樹脂とエポキシ樹脂とを50:50乃至1:99の重量比、特に40:60乃至5:95の重量比で含有する塗料である。接着プライマー層は、一般に0.01乃至10 $\mu$ mの厚みに設けるのがよい。接着プライマー層は予め金属素材上に設けてよく或いは予めポリエステルフィルム上に設けてもよい。

【0059】〔金属缶及びその製造方法〕本発明の金属缶は、前述した樹脂被覆金属板から形成されている限り、任意の製缶法によるものでよい。この金属缶は、側面継ぎ目を有するスリーピース缶であることもできるが、一般にシームレス缶（ツープース缶）であることが好ましい。このシームレス缶は、絞り加工、絞り・深絞り加工、絞り・しごき加工等の手段で製造される。その側壁部は、樹脂被覆金属板の絞りー再絞り加工による曲げ伸ばし或いは更にしごき加工により、積層体元厚の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように薄肉化されているのが好ましい。

【0060】本発明のシームレス缶は、上記の樹脂被覆金属板をボンチとダイスとの間で、有底カップに絞りー深絞り成形し、深絞り段階で曲げ伸ばし或いは更にしごきによりカップ側壁部の薄肉化を行なうことにより製造される。即ち、薄肉化のための変形を、缶軸方向（高さ方向）の荷重による変形（曲げ伸ばし）と缶厚み方向の荷重による変形（しごき）との組み合わせでしかもこの順序に行う。上記の加工により、缶軸方向への分子配向が付与される。

【0061】樹脂被覆金属板の絞りーしごき成形は次の手段で行われる。即ち、図4に示す通り、被覆金属板から成形された前絞りカップ30は、このカップ内に挿入された環状の保持部材31とその下に位置する再絞りーしごきダイス32とで保持される。これらの保持部材31及び再絞りーしごきダイス32と同軸に、且つ保持部材31内を出入し得るように再絞りーしごきボンチ33が設けられる。再絞りーしごきボンチ33と再絞りーしごきダイス32とを互いに噛みあうように相対的に移動させる。

【0062】再絞りーしごきダイス32は、上部に平面部34を有し、平面部の周縁に曲率半径の小さい作用コーナー部35を備え、作用コーナー部に連なる周囲に下方に向けて径の減少するテーパ状のアプローチ部36を有し、このアプローチ部に続いて曲率部37を介して円筒状のしごき用のランド部（しごき部）38を備えている。ランド部38の下方には、逆テーパ状の逃げ39

が設けられている。

【0063】前絞りカップ30の側壁部は、環状保持部材31の外周面40から、その曲率コーナ部41を経て、径内方に垂直に曲げられて環状保持部材31の環状底面42と再絞りダイス32の平面部34とで規定される部分を通り、再絞りダイス32の作用コーナ部35により軸方向にほぼ垂直に曲げられ、前絞りカップ30よりも小径の深絞りカップに成形される。この際、作用コーナ部35において、コーナ部35と接する側の反対側の部分は、曲げ変形により伸ばされ、一方、作用コーナ部35と接する側の部分は、作用コーナ部を離れた後、戻し変形で伸ばされ、これにより側壁部の曲げ伸ばしによる薄肉化が行われる。

【0064】曲げ伸ばしにより薄肉化された側壁部は、その外面が径の次第に減少する小テーパ角のアプローチ部36と接触し、その内面がフリーの状態で、しごき部38に案内される。側壁部がアプローチ部を通過する行程は続いて行うしごき行程の前段階であり、曲げ伸ばし後のラミネートを安定化させ、且つ側壁部の径を若干縮小させて、しごき加工に備える。即ち、曲げ伸ばし直後のラミネートは、曲げ伸ばしによる振動の影響があり、フィルム内部には歪みも残留していて、未だ不安定な状態にあり、これを直ちにしごき加工に付した場合には、円滑なしごき加工を行うことができないが、側壁部の外面側をアプローチ部36と接触させてその径を縮小させると共に、内面側をフリーの状態にすることにより、振動の影響を防止し、フィルム内部の不均質な歪みも緩和させて、かつ曲げ伸ばしにより発生した熱も奪い、円滑なしごき加工を可能にするものである。

【0065】アプローチ部36を通過した側壁部は、しごき用のランド部（しごき部）38と再絞りーしごきポンチ33との間隙に導入され、この間隙（C1）で規制される厚みに圧延される。最終側壁部の厚みC1は積層体元厚（t）の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように定める。尚、しごき部導入側の曲率部37は、しごき開始点を有効に固定しながら、しごき部38への積層体の導入を円滑に行うものであり、ランド部38の下方の逆テーパ状の逃げ39は、加工力の過度の増大を防ぐものである。

【0066】再絞りーしごきダイス32の曲率コーナ部35の曲率半径Rdは、曲げ伸ばしを有効に行う上では、ラミネートの肉厚（t）の2.9倍以下であるべきであるが、この曲率半径があまり小さくなるとラミネートの破断が生じることから、ラミネートの肉厚（t）の1倍以上であるべきである。

【0067】テーパ状のアプローチ部36のアプローチ角度（テーパ角度の1/2） $\alpha$ は1乃至8°を有するべきである。このアプローチ部角度が上記範囲よりも小さいと、ポリエステルフィルム層の配向緩和やしごき前の安定化が不十分なものとなり、アプローチ部角度が

上記範囲よりも大きいと、曲げ伸ばしが不均一な（戻し変形が不十分な）ものとなり、何れの場合もフィルムの割れや剥離を生じることなしに、円滑なしごき加工が困難となる。

【0068】しごき用のランド部38と再絞りーしごきポンチ33とクリアランスは前述した範囲にあるが、ランド長Lは、一般に0.5乃至3mmの長さを有しているのがよい。この長さが上記範囲よりも大きいと加工力が過度に大きくなる傾向があり、一方上記範囲よりも小さいとしごき加工後の戻りが大きく、好ましくない場合がある。

【0069】本発明のシームレス缶において、フランジ部のポリエステル層は、過酷な巻締加工を受けることから、缶側壁部のポリエステル層に比して、マイルドな加工を受けていることが好ましい。これにより、巻締部の密封性及び耐腐食性を向上させることができる。この目的のため、しごき後の缶側壁部の上端に、缶側壁部の厚みよりも厚いフランジ形成部が形成されるようにする。即ち、缶側壁部の厚みをt1及びフランジ部の厚みをt2とすると、t2/t1の比は、1.0乃至2.5、特に1.0乃至2.0の範囲に定めるのがよい。

【0070】本発明のシームレス缶を製造するに際して、表面の複合ポリエステル層は十分な潤滑性能を付与するものであるが、より潤滑性を高めるために、各種油脂類或いはワックス類等の潤滑剤を少量塗布しておき、固体表面潤滑で前記加工を行うことができる。勿論、潤滑剤を含有する水性クーラント（当然冷却も兼ねる）を使用することもできるが、操作の簡単さの点では避けた方がよい。

【0071】また、再絞りーしごき加工時の温度（しごき終了直後の温度）は、ポリエステルのガラス転移点（Tg）よりも50℃高い温度以下で且つ10℃以上の温度であることが好ましい。このため、工具の加温を行ったり、或いは逆に冷却を行うことが好ましい。

【0072】本発明によれば、次いで絞り成形後の容器を、少なくとも一段の熱処理に付することができる。この熱処理には、種々の目的があり、加工により生じるフィルムの残留歪を除去すること、加工の際用いた滑剤を表面から揮散させること、表面に印刷した印刷インキを乾燥硬化させること等が主たる目的である。この熱処理には、赤外線加熱器、熱風循環炉、誘導加熱装置等それぞれ公知の加熱装置を用いることができる。また、この熱処理は一段で行ってもよく、2段或いはそれ以上の多段で行うこともできる。熱処理の温度は、180乃至300℃の範囲が適当である。熱処理の時間は、一般的にいて、1乃至10分のオーダーである。

【0073】熱処理後の容器は急冷してもよく、また放冷してもよい。即ち、フィルムや積層板の場合には急冷操作が容易であるが、容器の場合には、三次元状でしかも金属による熱容量も大きいと、工業的な意味での急

冷操作はたいへんであるが、本発明では急冷操作なしでも、結晶成長が抑制され、優れた組合せ特性が得られるのである。勿論、所望によっては、冷風吹付、冷却水散布等の急冷手段を採用することは任意である。

【0074】得られた缶は、所望により、一段或いは多段のネックイン加工に付し、フランジ加工を行って、巻締用の缶とする。また、ネックイン加工に先立って、ビード加工や、特公平7-5128号公報に記載された周状多面体壁加工を施すことができる。

【0075】〔缶蓋及びその製造〕本発明の樹脂被覆金属板は、イーजीオープン蓋等の缶蓋の製造にも適用することができる。

【0076】本発明のイーजीオープン缶蓋の上面を示す図5及び断面を拡大して示す図6において、この蓋50は、前述した樹脂被覆金属板から形成されており、缶胴側面内面に嵌合されるべき環状リム部（カウンターシンク）51を介して外周側に密封用溝52を備えており、この環状リム部51の内側には開口すべき部分53を区画するスコア54が設けられている。この開口すべき部分53の外部には、これに近接して、蓋材を缶蓋外面側に突出させて形成したリベット55が形成され、開口用タブ56がこのリベット55のリベット打ちにより以下に示すように固定されている。即ち、開口用タブ56は、一端に押し裂きによる開口用先端57及び他端に保持用リング58を有し、開口用先端57に近接してリベット55で固定される支点部分59が存在する。開口すべき部分53はおおむねスコア54によって囲まれているが、一部は蓋材にスコア54を経ることなく蓋50に結合されている。前述した密封用溝52には、密封用ゴム組成物のコンパウンド（シーラント）60がライニングされていて、缶胴フランジとの間に密封が行われる。

【0077】開口に際しては、開口用タブ56のリング58を保持して、これを上方に持ち上げる。これにより開口用タブ56の開口用先端57が下方に押込まれ、スコア54の一部が剪断開始される。次いで、リング58を保持してこれを上方に引張ることにより、スコア54の残留部が破断されて開口が容易に行われる。このタイプの蓋50では、タブ56が開口部分53と共に蓋から離脱することなく、蓋に残ることになる。

【0078】上記具体例の蓋は、いわゆるステイ・オン・タブであるが、勿論フルオープンのイーजीオープン蓋にも適用可能である。

【0079】本発明の缶蓋は、前述した樹脂被覆金属板を用いる点を除けば、それ自体公知の手段で行われる。この工程を説明すると、まずプレス成形工程で、樹脂被覆金属板を円板の形に打抜くと共に、所望の蓋形状に成形する。

【0080】次いで、スコア刻印工程で、スコアダイスを用いて、蓋の外面側からスコアが金属素材の途中に達

するようにスコアの刻印を行う。スコアにおける金属素材の残留厚み（t2）は、金属素材の元厚み（t1）に対して、 $t2/t1 \times 100$ が10乃至50%で、t2が20乃至150 $\mu\text{m}$ となるようにするのがよい。また、スコアの底部巾（d）は75 $\mu\text{m}$ 以下、特に50 $\mu\text{m}$ 以下とすることがフィルム層への傷の発生を防止する上で重要である。

【0081】リベット形成工程において、リベット形成ダイスを用いてスコアで区画された開口用部に外面に突出したリベットを形成させ、タブ取付工程で、リベットに開口タブを嵌合させ、リベットの突出部を鋳出してタブを固定させる。リベット形成工程の代りに、接着タブの場合には、開口用部或いはタブにナイロン系接着剤テープ等の接着剤を施し、タブ取付工程でタブと開口用部とを熱接着させる。最後にライニング工程において、蓋の密封用溝に、ノズルを通して、密封用コンパウンドをライニング塗布し、乾燥して密封剤層を形成させる。この蓋と缶胴との二重巻締工程を説明すると、缶胴部材のフランジとイーजीオープン蓋の密封用溝部とを嵌合させると共に、一次巻締用ロールを用いてフランジの周囲に溝部を一次巻締させる。次いで、二次巻締工程において、このフランジ部を更に、缶胴側壁部に沿って更に90°巻締して缶体とする。

【0082】

【実施例】本発明を次の例で説明する。

【0083】〔エポキシ当量の測定〕使用するエポキシ樹脂またはエポキシ化合物をクロロホルム及び酢酸で溶解し、その溶液に臭化テトラエチルアンモニウム酢酸溶液を加えガラス電極と比較電極を用いて、0.1N過塩素酸酢酸溶液で滴定した。この際、電位差計の読みと、これに対する0.1N過塩素酸酢酸溶液の滴定量との関係を作図し、滴定曲線に得られた変曲点を終点とし、消費した0.1N過塩素酸酢酸溶液の量によってエポキシ当量を算出した。算出方法は、次の式によった。

$$EE = 1000 \times m2 / (0.1 \times f \times (V3 - V4))$$

EE：エポキシ当量（g/eq）

m2：試料の質量（g）

f：0.1N過塩素酸酢酸溶液のファクター

V3：終点までの滴定に消費した0.1N過塩素酸酢酸溶液の量（ml）

V4：空試験によるVに相当する量（ml）

【0084】〔キャストフィルムの成膜〕実施例1～15、比較例1～6については、第1成分として表1に示した組成のポリエステル樹脂、第2成分及び第3成分をヘンシェルミキサーで予備混合したものを、実施例16～18及び比較例7に関しては、第1成分として表1に示した組成のポリエステル樹脂、第2成分及び第3成分をバッチ式ニーダーでメルトブレンドした後、ピンミル等にて粉碎したものを二軸押出機に投入して熔融混練し、Tダイを通して厚さ20 $\mu\text{m}$ となるように押し出し

たものを冷却ロールにて冷却して得られたフィルムを巻きとり、キャストフィルムとした。実施例19, 20については、2台の二軸押出機を用い、多層Tダイの一つの層には、表1で示した組成のポリエステル樹脂を、もう1層にはポリエチレンテレフタートの酸成分の12モル%をイソフタル酸に置き換えた共重合樹脂を熔融押出したのち、このTダイを通して厚さ10 $\mu$ m/10 $\mu$ mの2層のキャストフィルムとした。

【0085】〔密着性試験〕加工後の密着性は、加工後の成形体にカッターでクロスカットを入れたところにセロテープ（ニチバン社製 24mm幅）を貼り、セロテープを剥離した。評価はセロテープ剥離後の成形体における樹脂皮膜の剥離状態から評価した。

【0086】〔レトルト処理試験〕95℃で蒸留水を充填後、135℃30分のレトルト処理を行い、室温に戻し蒸留水を抜き取り、缶内面の腐食状態を観察した。

【0087】〔平板デントERV試験〕樹脂被覆金属板を、5℃、湿潤下に、厚み3mm、硬度50°のシリコンゴムに評価すべき被覆面を接触させて、金属板をはさんだ反対側に直径5/8インチの鋼球を置き、1kgのおもりを40mmから落下させて衝撃張り出し加工を行った。衝撃加工部の樹脂皮膜の割れの程度を電圧6.00Vでの電流値で測定し、6個の平均を取り、加工による金属露出の評価を行った。

【0088】〔缶デント試験〕コーラを充填した缶を横向きに静置した後、5℃において、金属板の圧延方向に対し直角となる缶軸線上で、缶のネック加工部の缶底側終点に、径65.5mmの球面を有する1kgのおもりを40mmの高さから球面が缶に当たるように落下させて衝撃を与えた。その後、37℃の温度で貯蔵試験を行い、1年後の缶内面の状態を観察した。

【0089】＜実施例1～20＞TFS鋼板（板厚0.18mm、金属クロム量120mg/m<sup>2</sup>、クロム水和酸化物量15mg/m<sup>2</sup>）の両面に、表1に示した組成からなるポリエステルフィルムを熱ラミネートし、ただちに水冷することにより樹脂被覆金属板を得た。この時、ラミネート前の金属板の温度は、ポリエステル樹脂の融点より15℃高く設定した。また、ラミネートロール温度は150℃、通板速度は40m/min.でラミネートを行った。この有機被覆金属板にグラマーワックスを均一に塗布した後、直径160mmの円板に打ち抜き、常法に従って浅絞りカップを成形した。この絞り工程における絞り比は1.59である。次いで、第1次、第2次再絞り加工を行い、薄肉化深絞りカップを得た。再絞り工程の成形条件及び再絞り成形された深絞りカップの諸特性を以下に示す。

第1次再絞り比1.23

第2次再絞り比1.24

再絞りダイス作用コーナー部曲率半径0.30mm

再絞りダイス保持コーナー部曲率半径1.0mm

カップ径66mm

カップ高さ130mm

側壁厚み変化率-40%

この後、常法に従ってドーミング成形を行った後、前記深絞りカップを215℃で1分間熱処理し、フィルムの加工歪みを取り除くとともに、潤滑剤を揮発させた。次いで、66mmの開口部端部を57mmまでロールネック方式により縮径し、フランジ加工を行って、外面側壁部の面積が235cm<sup>2</sup>である350ml用の薄肉化シームレス缶とした。表5にその評価結果を示す。

【0090】＜実施例21＞表1に示した組成にて二軸延伸したフィルム（延伸倍率：縦3.0倍、横3.0倍）を用いた以外は、実施例1と同様に金属缶を成形した。表5にその評価結果を示す。

【0091】＜実施例22＞金属基材として板厚0.226mmのアルミ合金板（A3004H39材）を用いた以外は、実施例1と同様に金属缶を成形した。表5にその評価結果を示す。

【0092】＜実施例23＞250℃に加熱したTFS鋼板（板厚0.18mm、金属クロム量120mg/m<sup>2</sup>、クロム水和酸化物量15mg/m<sup>2</sup>）上に、表1に示した組成の樹脂をドライブレンドしてエクストルージョン・ラミネーション設備を備えたφ65mm押出機に供給し、厚さ20 $\mu$ mとなるように熔融押出しを行いTFS片面側にラミネートした。次いで、同じ樹脂成分をエクストルージョン・ラミネーション設備を備えたφ65mm押出機に供給した後、板温度を樹脂の融点より30℃低い温度に加熱し、厚さ20 $\mu$ mとなるように熔融押出しを行い、もう一方の面にラミネートした。次いで、実施例1と同様の加工工程にて金属缶を成形した。表5にその評価結果を示す。

【0093】＜実施例24＞金属基材として板厚0.226mmのアルミ合金板（A3004H39材）を用いた以外は、実施例24と同様に金属缶を成形した。表5にその評価結果を示す。

【0094】＜実施例25、26＞250℃に加熱した板厚0.25mmのアルミニウム合金（A5052H38材）上に、表1に示した組成の樹脂をドライブレンドしてエクストルージョン・ラミネーション設備を備えたφ65mm押出機に供給し、厚さ20 $\mu$ mとなるように熔融押出しを行いTFS片面側にラミネートした。次いで、同じ樹脂成分をエクストルージョン・ラミネーション設備を備えたφ65mm押出機に供給した後、板温度を樹脂の融点より30℃低い温度に加熱し、厚さ20 $\mu$ mとなるように熔融押出しを行い、もう一方の面にラミネートした。得られた樹脂被覆金属板について、樹脂被覆面が蓋の内面側となるように直径68.7mmの蓋を打ち抜き、次いで蓋の外面側にパーシャル開口型のスコア加工（幅2.2mm、スコア残厚110 $\mu$ m、スコア幅20 $\mu$ m）、リベット加工ならびに開封用タブの取り付

けを行い、SOT蓋の作製を試みた結果、実用上良好な成形ができた。次いで、作製したSOT蓋を、実施例1で作製した金属缶と組み合わせてデント試験及び耐レトルト試験を実施したところ、いずれも腐食の発生はみとめられず、容器としての実用性能が得られた。

【0095】＜比較例1～6＞表1に示した組成からなるポリエステルフィルムを用いた以外は、実施例1と同様に金属缶の成形を試みた。表5にその評価結果を示す。

【0096】＜比較例7＞表1に示した組成からなるポリエステルフィルムを用いた以外は、実施例21，22

と同様に金属缶の成形を試みた。表5にその評価結果を示す。

【0097】＜比較例8＞表1に示した組成からなるポリエステルフィルムを用いた以外は、実施例26と同様にSOT蓋の作製を試みた結果、見かけ上良好な成形が可能であったが、デント試験や耐レトルト試験においては、顕著に腐食が発生し、容器としての実用性能に乏しいものであった。

【0098】

【表1】

実施例、比較例で用いた組成表

	ポリエステル 樹脂組成*1	エポキシ樹脂組成*2		その他の成分組成	
		タイプ	含有量*3 (重量部)	材料種類*4	含有量*3 (重量部)
実施例 1	A	A	1		
実施例 2	C	A	1		
実施例 3	E	A	1		
実施例 4	B	A	1		
実施例 5	F	A	1		
実施例 6	A	A	0.5		
実施例 7	A	A	10		
実施例 8	A	B	1		
実施例 9	A	A	20		
実施例 10	A	C	1		
実施例 11	A	E	1		
実施例 12	A	A	1	ポリカーボネート	25
実施例 13	A	A	1	アイオノマー	15
実施例 14	A	A	1	SEBS	15
実施例 15	A	A	1	ポリアリレート	25
実施例 16	A	D	0.4		
実施例 17	A	F	0.1		
実施例 18	A	G	10		
実施例 19	A	A	1		
実施例 20	G	A	1		
実施例 21	A	A	1		
実施例 22	A	A	1		
実施例 23	A	A	1		
実施例 24	A	A	1		
実施例 25	A	A	1		
実施例 26	A	A	1	アイオノマー	15

比較例 1	A				
比較例 2	D	A	1		
比較例 3	H	A	1		
比較例 4	A	A	30		
比較例 5	A	I	1		
比較例 6	A	A	1	ポリカーボネート	70
比較例 7	A	H	1		
比較例 8	A				

\*1 表 2 参照

\*2 表 3 参照

\*3 含有量→ポリエステル樹脂分に対する重量部

\*4 表 4 参照

【0099】

【表 2】

ポリエステル樹脂組成 詳細

組成名	ポリエステルA					ポリエステルB			ブレンド比 ポリエステルA/ ポリエステルB (質量比)
	酸成分			グリコール成分		酸成分		グリコ ール成 分	
	TA	IA	NDC	EG	BG	TA	IA	EG	
A	100			100					Aのみ
B	100			100		90	10	100	80/20
C	88	12		100					Aのみ
D	40	60		100					Aのみ
E	88		12	100					Aのみ
F	100			95	5				Aのみ
G	100				100				Aのみ
H	100			40	60				Aのみ

TA: テレフタル酸  
 IA: イソフタル酸  
 NDC: ナフタレンジカルボン酸  
 EG: エチレングリコール  
 BG: ブチレングリコール

【0100】

【表3】

エポキシ樹脂及びエポキシ化合物 詳細

組成ID	エポキシ樹脂組成	
	タイプ	エポキシ当量
A	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	500
B	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	3300
C	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	2000
D	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	190
E	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	800
F	フェノールノボラック型エポキシ樹脂	178
G	エチレングリシジルメタクリレート	352
H	フェノールノボラック型エポキシ樹脂	120
I	フェノキシ樹脂	11000

【0101】

【表4】

第3成分の材料詳細

種類	商品名及びグレード	購入先
アイオノマー	ハイミラン#1557	三井デュボンポリケミカル社
SEBS	クレイトンG G1657	シェルジャパン社
ポリアリレート	Uポリマー U-8400	ユニチカ社
ポリカーボネート	バンライトL1250	帝人化成社

【0102】

【表5】

評価結果（樹脂被覆金属板及び金属缶）

	平板デント ERV試験*1	密着性*2	成形性	デント試験 腐食	耐レトルト性 腐食
実施例 1	○	○	良好	なし	なし
実施例 2	○	○	良好	なし	なし
実施例 3	○	○	良好	なし	なし
実施例 4	○	○	良好	なし	なし
実施例 5	○	○	良好	なし	なし
実施例 6	○	○	良好	なし	なし
実施例 7	○	○	良好	なし	なし
実施例 8	○	○	良好	なし	なし
実施例 9	○	○	良好	なし	なし
実施例 10	○	○	良好	なし	なし
実施例 11	○	○	良好	なし	なし
実施例 12	○	○	良好	なし	なし
実施例 13	○	○	良好	なし	なし
実施例 14	○	○	良好	なし	なし
実施例 15	○	○	良好	なし	なし
実施例 16	○	○	良好	なし	なし
実施例 17	○	○	良好	なし	なし
実施例 18	○	○	良好	なし	なし
実施例 19	○	○	良好	なし	なし
実施例 20	○	○	良好	なし	なし
実施例 21	○	○	良好	なし	なし
実施例 22	○	○	良好	なし	なし
実施例 23	○	○	良好	なし	なし
実施例 24	○	○	良好	なし	なし
比較例 1	×	×	破断	—	—
比較例 2	×	○	破断	—	—
比較例 3	×	○	良好	腐食あり	腐食大
比較例 4	×	×	破断	—	—
比較例 5	×	○	良好	腐食大	腐食大
比較例 6	×	○	破断	—	—
比較例 7	×	×	破断	—	—

\*1 平板デントERV評価内容

○ : 平均電流値&lt;0.100 mA

× : 0.100 mA以上

\*2 密着性評価内容

○ : セロテープ剥離試験にてフィルムの破壊がない

× : セロテープ剥離試験にてフィルムの剥離がある

## 【0103】

【発明の効果】本発明によれば、金属基体と該基体表面に設けられた熱可塑性ポリエステル層とからなる樹脂被覆金属板において、熱可塑性ポリエステル層として、熱可塑性ポリエステルと該ポリエステル当たり0.05乃至25重量%のエポキシ樹脂との組成物からなる変性ポリエステル層を含有するものを用いることにより、レトルト殺菌に耐える耐高温湿熱性を付与し、しかも耐衝撃性をも顕著に向上させることができる。この樹脂被覆金属板では、被覆樹脂層の金属基体への密着性が一層向上し、更に高速製缶に対応できる加工性をも備えているため、金属缶や缶蓋の製造に特に適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる樹脂被覆金属板の断面構造の一例を示す拡大断面図である。

【図2】本発明に用いる樹脂被覆金属板の断面構造の他の例を示す拡大断面図である。

【図3】樹脂被覆金属板の製造工程の一例を示す説明図である。

【図4】金属缶の製造に用いる曲げ伸ばし・しごき工程を示す説明図である。

【図5】本発明のイー・ジー・オープン缶蓋の一例を示す上面図である。

【図6】図5の缶蓋の断面を拡大して示す拡大断面図である。

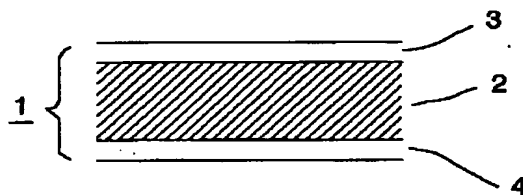
【符号の説明】



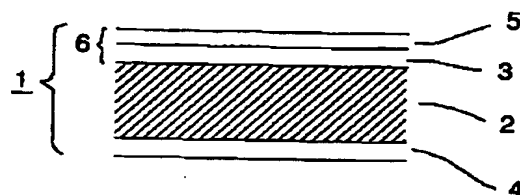
- 1 樹脂被覆金属板
- 2 金属基体
- 3 変性ポリエステル層
- 4 熱可塑性ポリエステル層
- 5 ポリエステル表面層
- 6 積層樹脂層
- 11 金属板
- 12 a、12 b 加熱ロール
- 13 チルロール
- 14 ニップロール
- 15 ダイヘッド
- 16 薄膜
- 17 積層体
- 30 前絞りカップ
- 31 保持部材
- 32 しごきダイス
- 33 しごきポンチ
- 34 平面部

- 35 作用コーナー部
- 36 アプローチ部
- 37 曲率部
- 38 ランド部
- 40 外周面
- 41 曲率コーナー部
- 42 環状底面
- 50 蓋
- 51 環状リム部
- 52 密封用溝
- 53 開口すべき部分
- 54 スコア
- 55 リベット
- 56 開口用タブ
- 57 開口用先端
- 58 保持用リング
- 59 支点部分

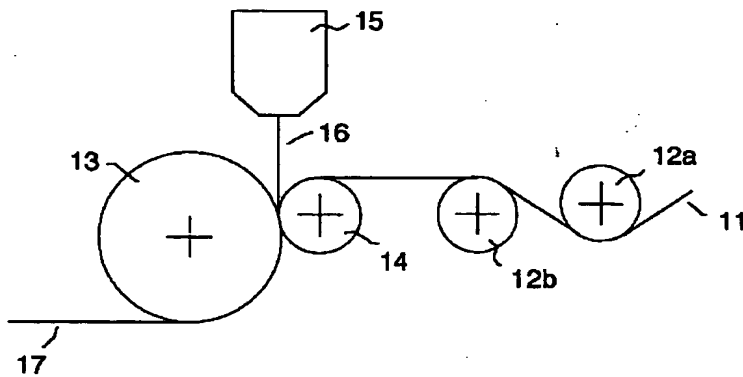
【図1】



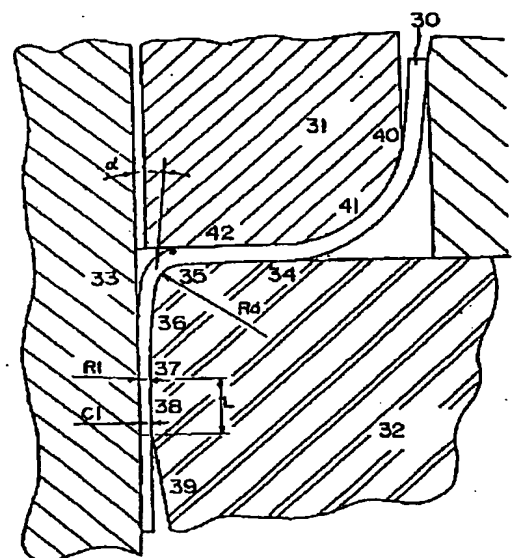
【図2】



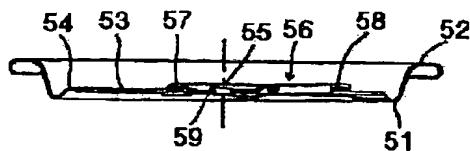
【図3】



【図4】



【図6】



【図5】

